

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

特開昭62-133113

007206753

WPI Acc No: 1987-203762/198729

XRAM Acc No: C87-085531

Heat-resistant, high strength polyester fibre - includes  
phosphorus-contg. aromatic copolyester having thermotropic liq. crystal  
property

Patent Assignee: NIPPON ESTER CO LTD (NPEC )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62133113	A	19870616	JP 85271959	A	19851203	198729 B
JP 94035687	B2	19940511	JP 85271959	A	19851203	199417

Priority Applications (No Type Date): JP 85271959 A 19851203

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62133113	A		7		
JP 94035687	B2		6	D01F-006/84	Based on patent JP 62133113

Abstract (Basic): JP 62133113 A

The fibre consists of a copolyester with thermotropic liquid crystal property in which a unit of formula (I) accounts for 5-95 (20-40) mol.% of total units constituting main chain. The fibre has a limiting viscosity of at least 0.5 (3.0-6.0), a tensile strength of at least 5 (pref. at least 10 g/d), and a tensional elastic modulus of at least 100, (pref. at least 500 g/d). In (I) Ar' = trivalent aromatic gp.; Aromatic ring may have substituents. The copolyester consists of 5 to 95 mol.% of unit of formula (I) and 95 to 5 mol.% of unit of formula -O-Ar2-CO-(II), where Ar2 = divalent aromatic gp. Pref. Ar1 in (I) and Ar2 in (II) are benzene and naphthalene rings. (I) is derived from P-contg. aromatic diol component and aromatic dicarboxylic acid component.

ADVANTAGE - The polyester fibre has high strength and elastic modulus and good heat resistance and flame retardance.

0/0

Title Terms: HEAT; RESISTANCE; HIGH; STRENGTH; POLYESTER; FIBRE; PHOSPHORUS  
; CONTAIN; AROMATIC; CO; POLYESTER; THERMOTROPIC; LIQUID; CRYSTAL;  
PROPERTIES

Derwent Class: A23: F01

International Patent Class (Main): D01F-006/84

International Patent Class (Additional): C08G-063/68

File Segment: CPI

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-133113

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

D 01 F 6/84  
C 08 G 63/68

識別記号

3 0 3  
N N P  
1 0 7

庁内整理番号

B-6791-4L  
A-7142-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステル繊維

⑯ 特 願 昭60-271959

⑰ 出 願 昭60(1985)12月3日

⑱ 発 明 者	松 本	哲 夫	岡崎市大和町香市場49-6
⑱ 発 明 者	今 村	高 之	岡崎市舩越町上川成1
⑱ 発 明 者	香 川	欣 史	岡崎市舩越町上川成1
⑱ 発 明 者	牧 田	博 俊	岡崎市伊賀新町17-25
⑱ 発 明 者	市 橋	瑛 司	岡崎市戸崎新町6-38
⑲ 出 願 人	日本エステル株式会社		岡崎市日名北町4番地1
⑳ 代 理 人	弁理士 児玉 雄三		

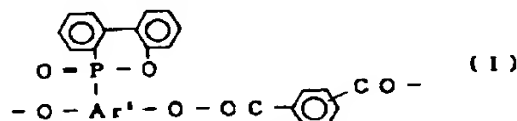
明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル繊維

2. 特許請求の範囲

(1) 主鎖を構成する単位が5~95モル%が下記構造式(1)で表される単位であるサーモトロピック液晶性を有するコポリエステルからなり、極限粘度が0.5以上であって、かつ引張強度が5g/d以上、引張弾性率が100g/d以上であることを特徴とするポリエステル繊維。



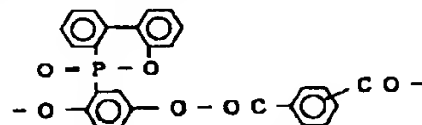
(Ar<sup>1</sup>は3個の芳香族基を示す。ただし、芳香環は置換基を有していてもよい。)

(2) コポリエステルが構造式(1)で表される単位5~95モル%と下記構造式(II)で表される単位95~5モル%とからなるものである特許請求の範囲第1項記載のポリエステル繊維。

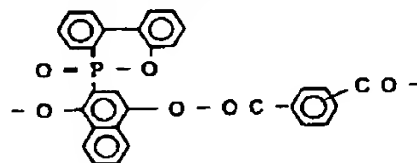


(Ar<sup>2</sup>は2個の芳香族基を示す。)

(3) 構造式(1)で表される単位が下記構造式で表されるものである特許請求の範囲第1項又は第2項記載のポリエステル繊維。



(4) 構造式(1)で表される単位が下記構造式で表されるものである特許請求の範囲第1項又は第2項記載のポリエステル繊維。



(5) 構造式(II)で表される単位が4-ヒドキシ安息香酸残基である特許請求の範囲第2項、第3項又は第4項記載のポリエステル繊維。

(6) 引張強度が10g/d以上、引張弾性率が300g/d以上である特許請求の範囲第1項、第2項、第3項又は第4項記載のポリエステル繊維。

の引張強度が15g/d以上、引張弾性率が500g/d以上である特許請求の範囲第1項、第2項、第3項又は第4項記載のポリエステル繊維。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、含リン芳香族ジオールと芳香族ジカルボン酸とからなるアリレート単位を有するサーモトロピック液晶性コポリエステルからなる、耐熱性、難燃性に優れた高強度、かつ高弾性率のポリエステル繊維に関するものである。

#### (従来の技術)

従来、耐熱性高分子として全芳香族ポリエステル(ポリアリレート)が知られている。一般に、全芳香族ポリエステルは、物性に優れているにもかかわらず、非常に融点が高く、また同時に熔融粘度が高いため、高温高压で加工しなければならないという極めて不都合なものであり、その上、高温に長時間暴露することは、ポリエステルの分解の面から見ても得策ではなく、経済的にも不利である。

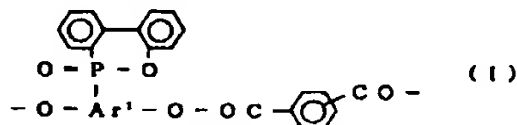
である。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記の目的を達成するべく鋭意研究の結果、特定の構造のサーモトロピック液晶性を有する含リンポリエステルを繊維とすることが有効であることを知見し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は、次のとおりである。

主鎖を構成する単位が5～95モル%が下記構造式(1)で表される単位であるサーモトロピック液晶性を有するコポリエステルからなり、極限粘度が0.5以上であって、かつ引張強度が5g/d以上、引張弾性率が100g/d以上であることを特徴とするポリエステル繊維。



[Ar<sup>1</sup>は3価の芳香族基を示す。ただし、芳香環は置換基を有していてもよい。]

本発明の繊維を形成するポリエステルは、前記構造式(1)で表される単位を5～95モル%、好ま

近時、加工性に優れたサーモトロピック液晶性を有するポリエステルからなる繊維が注目されており、盛んに研究されている(例えば、特公昭55-482号等)。

しかしながら、従来提案されているサーモトロピック液晶性を有するポリエステルは、熔融加工性が十分でなかったり、大部分が単に紡糸したままの繊維(as spun fiber)では、5 g/d以下の強度しか有しておらず、熱処理を施して初めて高強度の繊維となるものであり、操業上問題を残していた(例えば、特公昭55-20008号)。また、特に難燃性の要求される用途に使用するには、難燃性が十分でないという問題を有していた。

#### (発明が解決しようとする問題点)

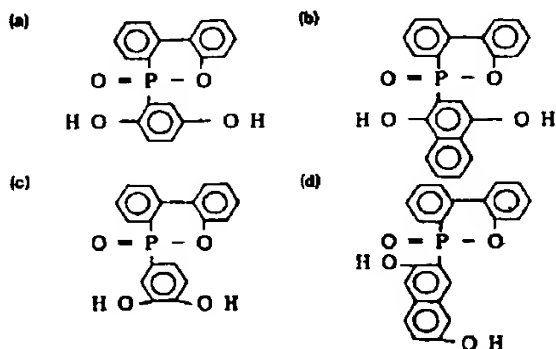
本発明は、従来のサーモトロピック液晶性を有するポリエステルの欠点を解消し、高温で使用するのに特に適するポリエステル繊維を提供することを目的とするものであり、耐熱性が良く、しかも高度な難燃性を有した、新規な高強度、高弾性率のポリエステル繊維を提供しようとするもの

しくは10～80モル%、より好ましくは20～40モル%含有するサーモトロピック液晶性を有するコポリエステルで、良好な熔融紡糸性を有するものであり、通常、融点が350℃以下、好ましくは300℃以下のものである。構造式(1)で表される単位が多すぎると強度が低下し、一方、少なすぎると融点が高くなりすぎたり、難燃性が低下する。

構造式(1)におけるAr<sup>1</sup>としては、ベンゼン環及びナフタリン環が最も好ましい。また、構造式(1)において芳香環の水素原子は炭素原子数1～20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリロキシ基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい。

構造式(1)の単位は、含リン芳香族ジオール成分と芳香族ジカルボン酸成分とから誘導されるものである。

含リン芳香族ジオールの具体例としては、次の式(2)～(4)で表されるものが挙げられるが、特に好ましいものは、式(2)及び式(3)で表されるものである。



芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸 (TPA) 及びイソフタル酸 (IPA) が好適であり、TPA と IPA とをモル比で 100 : 0 ~ 0 : 100、好ましくは 100 : 0 ~ 50 : 50、最適には 100 : 0 ~ 80 : 20 の割合で用いるのが適当である。

構造式 (I) の単位とともにコポリエステルを形成する第 2 の単位は、構造式 (I) の単位とともに溶融紡糸性の良好なサーモトロピック液晶性を有するコポリエステルを形成するものであればよいが、下記構造式 (II) で示されるオキシカルボン酸残基からなる単位及び下記構造式 (III) で示される

るアリレート単位が好ましく、特に前者が好ましい。



ここで、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$  は 2 価の芳香族基を示し、具体的には、ベンゼン環及びナフタリン環が好ましく、ベンゼン環及びナフタリン環の水素原子は炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリロキシ基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい。

これらの具体例としては、4-ヒドロキシ安息香酸残基、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸残基、ヒドロキノンテレフタレート残基、ヒドロキノンイソフタレート残基、1,4-ナフトヒドロキノンテレフタレート残基、2,6-ナフトヒドロキノンテレフタレート残基、レゾルシンテレフタレート残基等が挙げられるが、最も好ましいものは、4-ヒドロキシ安息香酸残基である。

また、溶融紡糸性の良好なサーモトロピック液晶性コポリエステルを形成する範囲で、上記以外

の成分を共重合してもよく、そのような共重合成分としては、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ナフタル酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、ビス(4-カルボキシフェニル)エーテル、エチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

本発明の繊維を形成する、好ましいコポリエルの一例として、構造式 (I) で表される単位が前記式 (II) で示される 9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-(2',5'-ジヒドロキシフェニル)ホスファフェナントレン-10-オキシド (PHQ) と TPA/IPA とから誘導される単位、構造式 (II) で表される単位が 4-ヒドロキシ安息香酸 (4HBA) 残基からなる単位であるコポリエステルについて、その製造法の一例を説明する。

(イ) TPA / IPA からなる酸成分と PHQ のジアセテート体 (PHQ-A) からなるジオール成分と 4HBA のアセテート体 (4HBA-A) からなるオキシカルボン酸成分とをヒドロキシル基とカルボキシル基とが当

量となる量 (及び好ましくは同時に全カルボキシル基の量の 0.01 ~ 0.25 倍当量の無水酢酸) もしくは (ロ) TPA / IPA からなる酸成分と PHQ からなるジオール成分と 4HBA からなるオキシカルボン酸成分とをヒドロキシル基とカルボキシル基とが当量となる量及び全カルボキシル基の量の 1.05 ~ 1.25 倍当量の無水酢酸を反応器に仕込み、常圧下、150 °C 程度の温度で約 2 時間程度エステル化反応もしくは酸交換反応させる。その後順次昇温し、必要なら減圧しながら酢酸を溜出させ、酸交換反応させる。その後、最終的に通常 250 ~ 350 °C の温度下、1 トル未満の高減圧下に数十分 ~ 数時間、熔融相又は固相で重縮合反応させることによって、本発明の繊維を形成するコポリエステルを得ることができる。

通常、重縮合反応には触媒が用いられるが、本発明におけるコポリエルの製造には、各種金属化合物及び有機スルホン酸化合物の中から選ばれた 1 種以上の化合物が用いられる。

かかる金属化合物としては、アンチモン、チタ

ン、ゲルマニウム、スズ、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、ナトリウムあるいはコバルト等の化合物が用いられ、一方、有機スルホン酸化合物としては、スルホサリチル酸、 $\alpha$ -スルホ無水安息香酸等の化合物が用いられる。特に好ましいものは、ジメチルスズマレエートや $\alpha$ -スルホ無水安息香酸である。

触媒の添加量は、ポリエステル構成単位1モルに対し通常  $0.1 \times 10^{-4} \sim 100 \times 10^{-4}$  モル、好ましくは  $0.5 \times 10^{-4} \sim 50 \times 10^{-4}$  モル、最適には  $1 \times 10^{-4} \sim 10 \times 10^{-4}$  モルが適当である。

なお、重合反応の過程でポリエステルの構成単位の種類によっては固化し、固相状態となる場合もあるし、熔融状態のまま重合できる場合もある。

本発明におけるコポリエステルは、繊維にした状態で、極限粘度 ( $\eta$ ) が 0.5 以上であることが必要であり、好ましくは 1.0 ~ 10.0、最適には 3.0 ~ 6.0 である。 ( $\eta$ ) がこの範囲より小さいと耐熱性を始めとする各種の物理的、機械的特性値が

劣り、一方、 ( $\eta$ ) がこの範囲より大きいと溶解粘度が高くなりすぎて流動性等が損なわれたり、融点が高くなりすぎて紡糸温度を著しく高くしなければならなくなったりして好ましくない。

また、本発明のポリエステル繊維とするのに好適なサーモトロピック液晶性ポリエステルの熱的特性値としては融点 330℃以下、熱変形温度 155℃以上、好ましくは融点 300℃以下、熱変形温度 180℃以上、最適には融点 280~300℃、熱変形温度 180~230℃であるのが、耐熱性と各種の物理的、機械的特性値とを両立させる点で適当である。

このようにして得たポリエステルの、汎用の紡糸装置、例えば、ポリエチレンテレフタレート用の紡糸装置を用いて常法に従って熔融紡糸し、引張強度 5g/d 以上、引張弾性率 100g/d 以上のポリエステル繊維を得ることができる。

ポリエステル繊維が引張強度 5 g/d 以上、引張弾性率 100g/d 以上という特性値を有していないとポリエステル繊維としての前記した各種の物理的、機械的特性値が劣り好ましくない。

本発明のポリエステル繊維は、好ましくは引張強度 15g/d 以上、引張弾性率 300g/d 以上、より好ましくは引張強度 20g/d 以上、引張弾性率 500g/d 以上という特性値を有するものである。一般に、引張強度及び引張弾性率が大きいポリエステル繊維を得るには、紡糸するコポリエステルの ( $\eta$ ) を大きくし、 ( $\eta$ ) の大きい繊維とすればよい。

なお、本発明のポリエステル繊維は、紡糸したままの状態ですら十分高強度を示すが、特に高強度が必要とされる場合には、熱処理を施すことにより強度を高めることができる。

#### (作 用)

本発明によれば、高強度、高弾性率の耐熱性合成繊維として優れた物性を有するポリエステル繊維を得ることができるが、その作用は以下のとおりである。

- (i) サーモトロピック液晶性コポリエステルであるため、熔融紡糸性に優れている。
- (ii) 重合度が高く、強度、弾性率が特定の値以上の繊維が得られ、繊維として極めて有用である。

(iii) 融点と熱変形温度が比較的近いこと、耐熱性と物理的、機械的特性を兼備している。

(iv)ポリエステルの側鎖にリン原子を有しているため、高度の難燃性を有している。

#### (実施例)

次に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

( $\eta$ ) は、フェノールと四塩化エタンとの等量混合溶液を用い、20℃で測定した溶液粘度から求めた。

融点は、パーキンエルマー社製 DSC-2 型示差走査熱量計を用いて測定し、熱変形温度は JIS K 7207 に準拠して、大荷重にて測定した。

難燃性は、UL94 規格による難燃性の級 (HB, V-2, V-1, V-0) ならびに JIS K 7201 規格による限界酸素指数 (LOI) により判定した。

また、サーモトロピック液晶性は、ホットステージ付 Leitz 偏光顕微鏡で確認した。

#### 実施例 1

反応装置に PBO-A と 4RBA-A と無水酢酸をモル比

で 2.5 : 7.5 : 2 及び PHQ-A と等モルの TPA を仕込み、触媒としてジメチルスズマレートをポリエステル構成単位 1 モルに対し  $4 \times 10^{-4}$  モル加え、窒素雰囲気下、常圧、150℃で 2 時間混合しながら反応させた。この反応物を常圧下、250℃で 2 時間、さらに、50 トルとして、260℃で 2 時間反応させた。次いで、この反応物を 0.1 トルの減圧下、順次昇温して反応を行い、最終的に 320℃まで温度を上げて、合計 3 時間熔融重合した。

得られたコポリエステルは、 $[\eta]$  5.41 で、色調の良い液晶性コポリエステルであった。

このコポリエステルを常法に従って、直径 0.15 mm の紡糸孔を有する紡糸口金を用いて、紡糸温度 330℃、紡糸速度 100 mm/分 で熔融紡糸し、750d/36 f のポリエステル繊維を得た。

#### 実施例 2

反応装置に PHQ と レゾルシン (RS) と 4HBA と 無水酢酸をモル比で 3 : 1 : 6 : 15 及び PHQ と RS の和と等モルの TPA/IPA (モル比 90/10) を仕込み、触媒としてジメチルスズマレートをポリエステル

の構成単位 1 モルに対し  $4 \times 10^{-4}$  モル加え、窒素雰囲気下、常圧、150℃で 2 時間混合しながら反応させた。この反応物を減圧下、250℃で 2 時間、さらに、50 トルとして、260℃で 2 時間反応させた。

次いで、この反応物を 0.1 トルの減圧下、順次昇温して反応を行い、最終的に 310℃まで温度を上げて、合計 5 時間熔融重合した。

得られたコポリエステルは、 $[\eta]$  2.99 で、色調の良い液晶性コポリエステルであった。

このコポリエステルを実施例 1 と同様に紡糸してポリエステル繊維を得た。

#### 実施例 3

反応装置に PHQ と ハイドロキノン (HQ) と 4HBA と 無水酢酸をモル比で 4 : 1 : 5 : 18 及び PHQ と HQ の和と等モルの TPA/IPA (モル比 80/20) を仕込み、触媒としてジメチルスズマレートをポリエステルの構成単位 1 モルに対し  $4 \times 10^{-4}$  モル加え、窒素雰囲気下、常圧、150℃で 2 時間混合しながら反応させた。この反応物を常圧下、250℃で 2 時間、さらに、50 トルとして、260℃で 2 時間反応させ

た。次いで、この反応物を 0.1 トルの減圧下、順次昇温して反応を行い、最終的に 320℃まで温度を上げて、合計 4 時間熔融重合した。

得られたコポリエステルは、 $[\eta]$  1.25 で、色調の良い液晶性コポリエステルであった。

このコポリエステルを実施例 1 と同様に紡糸してポリエステル繊維を得た。

#### 実施例 4 ~ 10、比較例 1 ~ 3

第 1 表に示したモル比の PHQ-A、4HBA-A、HQ-A (HQ のジアセテート体) 及び TPA/IPA を使用して実施例 1 と同様にしてポリエステル繊維を得た。

#### 実施例 11 ~ 13

実施例 1 において PHQ-A の代わりに他のリン化合物を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステル繊維を得た。

なお、第 1 表中において実施例 11 ~ 13 の PHQ の欄の数値の前の b、c、d は、それぞれ前記の構造式 (a)、(b)、(d) の有機リン化合物のジアセテート体を用いたことを示す。

#### 参考例 1

反応装置に、ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)テレフタレート及びその低重合体(BHET)を予備重合したものと 4HBA-A とをモル比が 4 : 6 となるように仕込み、触媒として三酸化アンチモンをポリエステルの構成単位 1 モルに対し  $2 \times 10^{-4}$  モル加え、窒素雰囲気下、常圧、250℃で 1 時間混合しながら反応させた。この反応物をさらに 50 トルとして、260℃で 2 時間反応させた。次いで、この反応物を 0.1 トルの減圧下、順次昇温して反応を行い、最終的に 290℃まで温度を上げて、合計 3 時間熔融重合した。

得られたコポリエステルは、 $[\eta]$  0.70 で、色調の良い液晶性コポリエステルであった。

このコポリエステルを実施例 1 と同様に紡糸した結果、得られた繊維の引張強度は 3.7 g/d に過ぎなかった。

#### 参考例 2

テレフタル酸ジクロリド/イソフタル酸ジクロリドの比が 50/50 の混合酸ジクロリドの塩化メチ



## 6. 補正の内容

- (1) 明細書第11頁第5行及び第7行「オールホ無水安息香酸」を「オールホ安息香酸無水物」と訂正する。
- (2) 同第20頁第1表を別紙のとおりに訂正する。

第 1 表

	仕 込 み モ ル 比					繊維の (%)	融点 ℃	熱変形 温度 ℃	UL94 級	酸素 透過 係数 1.01	強度 g/d	弾性率 g/d
	PMD	RS	HO	4HBA	TPA/TPA							
実施例 1	2.5	0	0	7.5	100/0	5.32	303	217	V-0	65	14.4	453
実施例 2	3	1	0	6	60/40	2.85	296	178	V-0	61	7.9	392
実施例 3	4	0	1	5	60/40	1.20	312	197	V-0	62	8.5	407
実施例 4	2	0	0	8	100/0	4.14	352	228	V-0	55	11.7	441
実施例 5	5	0	0	5	80/20	1.98	285	219	V-0	60	7.4	385
実施例 6	1	0	0	9	75/25	2.11	350	212	V-0	53	10.2	452
実施例 7	2.5	0	0	7.5	90/10	5.32	300	188	V-0	64	20.6	645
実施例 8	2.5	0	0	7.5	80/20	5.05	296	184	V-0	63	13.6	490
実施例 9	1.5	0	1	7.5	100/0	4.77	312	179	V-0	60	11.8	465
実施例 10	1	0	1	8	100/0	2.49	334	209	V-0	49	11.7	441
実施例 11	b2.5	0	0	7.5	90/10	0.89	285	183	V-0	60	6.3	257
実施例 12	c2.5	0	0	7.5	90/10	0.78	285	174	V-0	61	5.4	283
実施例 13	d2.5	0	0	7.5	90/10	0.55	285	178	V-0	58	5.1	198
比較例 1	2.5	0	0	7.5	90/10	0.46	300	—	V-0	60	—	105
比較例 2	9.9	0	0	0.1	90/10	0.76	—	149	V-0	70	1.0	394
比較例 3	0.1	0	0	9.9	90/10	—	>400	—	V-0	—	—	—
参考例 1	BHET : 4HBA = 40 : 60					0.69	212	67	V-1	33	3.7	207
参考例 2	TPA/IPA ~BA系 ポリアリレート					0.65	—	171	V-0	34	4.1	255